



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 23/34, B01D 53/94	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/64580 (43) Date de publication internationale: 2 novembre 2000 (02.11.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01008</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 avril 2000 (18.04.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/05187 23 avril 1999 (23.04.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 33, avenue Raymond Poincaré, F-75116 Paris (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de l'Isle, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: COMPOSITION USABLE AS NO_x TRAP, BASED ON MANGANESE AND AN ALKALINE-EARTH OR A RARE EARTH AND USE IN THE TREATMENT OF EXHAUST GASES</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION UTILISABLE COMME PIEGE A NO_x, A BASE DE MANGANESE ET D'UN ALCALINO-TERREUX OU D'UNE TERRE RARE ET UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a composition usable as NO_x trap in the treatment of exhaust gases. Said composition comprises a support and an active phase, and is characterised in that the active phase is based on manganese and at least another element A selected among alkaline-earths and rare earths, and it has or is capable of having a specific surface area of at least 10m²/g after being calcined for 8 hours at 800 °C. The support can be based on alumina or alumina stabilised with silicon, zirconium, barium or a rare earth; or based on silica or silica and titanium oxide.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une composition utilisable comme piège à NO_x dans le traitement des gaz d'échappement. Cette composition comprend un support et une phase active, et elle est caractérisée en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares, et en ce qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 10m²/g après calcination 8 heures à 800 °C. Le support peut être à base d'alumine ou d'alumine stabilisée par du silicium, du zirconium, du baryum ou une terre rare; ou encore à base de silice ou de silice et d'oxyde de titane.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION UTILISABLE COMME PIEGE A NOx, A BASE DE
MANGANESE ET D'UN ALCALINO-TERREUX OU D'UNE TERRE RARE
ET UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT**

5

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne une composition utilisable comme piège à NOx, à base de manganèse et d'un alcalino-terreux ou d'une terre rare et son utilisation dans le traitement des gaz d'échappement.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment, est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx dans ce cas. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ces moteurs.

Pour résoudre ce problème, on a proposé notamment des systèmes appelés pièges à NOx, à base de potassium en particulier, qui sont capables d'oxyder NO en NO₂ puis d'adsorber le NO₂ ainsi formé. Dans certaines conditions, le NO₂ est relargué puis réduit en N₂ par des espèces réductrices contenues dans les gaz d'échappement. Ces pièges à NOx ont encore toutefois certains inconvénients: Ainsi, ils vieillissent mal en ce sens que leur fonctionnement est moins satisfaisant lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Par ailleurs, ils peuvent présenter une faible résistance à la sulfatation.

L'objet de l'invention est donc de fournir des pièges à NOx qui présentent une résistance améliorée au vieillissement.

Un autre objet de l'invention est aussi de fournir des pièges à NOx qui présentent une résistance améliorée à la sulfatation.

Dans ce but, la composition utilisable comme piège à NOx, selon l'invention, comprend un support et une phase active, et elle est caractérisée en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares, et en ce qu'elle présente ou est susceptible de

présenter une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à 800°C .

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers
5 exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

La composition de l'invention comprend un support et une phase active. Le terme support doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition, le ou les éléments majoritaires et/ou soit sans activité catalytique ni activité de piégeage propre, soit présentant une activité catalytique ou de piégeage non équivalente à celle de la
10 phase active; et sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase active ou supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase active ou supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la
15 préparation même du support.

La phase active de la composition est à base de manganèse et d'au moins un élément A. Cet élément A peut être un alcalino-terreux ou une terre rare. Comme alcalino-terreux, on peut mentionner plus particulièrement le baryum. La terre rare peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, le terbium, le gadolinium, le
20 samarium, le néodyme et le praséodyme. Les teneurs totales en manganèse, alcalino-terreux ou en terre rare peuvent varier entre 1 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Ces proportions sont exprimées en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase supportée. Les teneurs respectives en manganèse, alcalino-terreux ou en terres rares peuvent aussi
25 varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être notamment égale ou proche de celle en élément A.

L'invention couvre le cas où la phase active consiste essentiellement en du manganèse et en un ou plusieurs autres éléments A choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares. Par "consiste essentiellement" on entend que la composition de
30 l'invention peut avoir une activité de piège à NO_x en l'absence dans la phase active de tout élément autre que le manganèse et le ou les éléments A, comme par exemple un élément du type métal précieux ou autre métal utilisé habituellement en catalyse.

Comme indiqué plus haut, une caractéristique de la composition est qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$
35 après calcination 8 heures à 800°C . Cette surface spécifique peut être notamment d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à la même température et sur la même durée. Plus particulièrement, cette surface spécifique est d'au moins $80\text{m}^2/\text{g}$ et encore plus particulièrement d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à 800°C .

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

- 5 Cette caractéristique de surface est obtenue par le choix d'un support convenable, présentant notamment une surface spécifique suffisamment élevée.

Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les aluminés issues de la déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspo-

- 10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

La préparation de l'alumine stabilisée se fait d'une manière connue en soi, notamment par imprégnation de l'alumine par des solutions de sels, comme les nitrates, des éléments stabilisants précités ou encore par coséchage d'un précurseur d'alumine et de sels de ces éléments puis calcination.

- 20 On peut citer par ailleurs une autre préparation de l'alumine stabilisée dans laquelle la poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium est soumise à une opération de mûrissement en présence d'un agent stabilisant constitué par un composé du lanthane et, éventuellement, un composé du néodyme, ce composé pouvant être plus particulièrement un sel. Le mûrissement peut se faire par mise en suspension de l'alumine dans l'eau puis chauffage à une température comprise par exemple entre 70 et 110°C. Après le mûrissement, l'alumine est soumise à un traitement thermique.

Une autre préparation consiste en un type de traitement similaire mais avec le baryum.

30 La teneur en stabilisant exprimée en poids d'oxyde de stabilisant par rapport à l'alumine stabilisée est comprise généralement entre 1,5 et 15%, plus particulièrement entre 2,5 et 11%.

Le support peut aussi être à base de silice.

- 35 Il peut aussi être à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%. Cette proportion peut être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 10%. Un tel support est décrit notamment dans la demande de brevet WO 99/01216 dont l'enseignement est incorporé ici.

Comme autre support convenable, on peut utiliser ceux à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ces oxydes pouvant se présenter sous la forme d'un oxyde mixte ou d'une solution solide de l'oxyde de zirconium dans l'oxyde de cérium ou réciproquement. Ces supports sont obtenus par un premier type de procédé qui comprend une étape dans laquelle on forme un mélange comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoxylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2. Le mélange imprégné est ensuite calciné.

Le composé alcoxylé peut être choisi notamment parmi les produits de formule (2) $R_1-((CH_2)_x-O)_n-R_2$ dans laquelle R_1 et R_2 représentent des groupes alkyles linéaires ou non, ou H ou OH ou Cl ou Br ou I; n est un nombre compris entre 1 et 100; et x est un nombre compris entre 1 et 4, ou encore ceux de formule (3) $(R_3,R_4)-\phi-((CH_2)_x-O)_n-OH$ dans laquelle ϕ désigne un cycle benzénique, R_3 et R_4 sont des substituants identiques ou différents de ce cycle et représentent l'hydrogène ou des groupes alkyles linéaires ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n étant définis comme précédemment; ou encore ceux de formule (4) $R_4O-((CH_2)_x-O)_n-H$ où R_4 représente un groupe alcool linéaire ou non, ayant de 1 à 20 atomes de carbone; x et n étant définis comme précédemment; et ceux de formule (5) $R_5-S-((CH_2)_x-O)_n-H$ où R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n étant définis comme précédemment. On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/16472 dont l'enseignement est incorporé ici.

Ces supports peuvent être aussi obtenus par un second type de procédé qui comprend une étape dans laquelle on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base et/ou d'un agent oxydant.

Comme tensioactifs anioniques on peut utiliser plus particulièrement les carboxylates, les phosphates, les sulfates et les sulfonates. Parmi les tensioactifs non ioniques on peut utiliser de préférence les alkyl phénols éthoxylés et les amines éthoxylées.

La réaction entre les sels de zirconium et de cérium peut se faire en chauffant la solution contenant les sels, il s'agit alors d'une réaction de thermohydrolyse. Elle peut aussi se faire par précipitation en introduisant une base dans la solution contenant les sels.

On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/45212 dont l'enseignement est incorporé ici.

On peut préparer la composition de l'invention par un procédé dans lequel on met en contact le support avec le manganèse et au moins un autre élément A ou avec des précurseurs du manganèse et d'au moins un autre élément A et où on calcine l'ensemble à une température suffisante pour transformer les précurseurs ou les éléments en oxydes. Généralement, cette température est d'au moins 500°C, plus particulièrement d'au moins 600°C.

Une méthode utilisable pour la mise en contact précitée est l'imprégnation. On forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés des éléments de la phase supportée.

A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Il peut être avantageux d'effectuer le dépôt des éléments de la phase active en deux étapes. Ainsi, on peut avantageusement déposer le manganèse dans un premier temps puis l'élément A dans un deuxième.

Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser un support qui n'a pas encore été calciné préalablement à l'imprégnation.

Le dépôt de la phase active peut aussi se faire par atomisation d'une suspension à base de sels ou de composés des éléments de la phase active et du support. On calcine ensuite le produit atomisé ainsi obtenu.

La composition de l'invention telle que décrite plus haut se présente sous forme d'une poudre mais il peut éventuellement être mise en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote mettant en œuvre la composition de l'invention.

Les gaz susceptibles d'être traités dans le cadre de la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

La composition de l'invention fonctionne comme pièges à NOx lorsqu'elle est mise en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stœchiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique $\lambda = 1$, c'est à dire les gaz pour lesquels la valeur de λ est supérieure à 1. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz peuvent être ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) par exemple d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5% et 20%.

L'invention s'applique aussi aux gaz du type ci-dessus qui peuvent contenir en outre de l'eau dans une quantité de l'ordre de 10% par exemple.

La composition de l'invention peut être utile dans le traitement des gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre, c'est à dire pour des carburants dont la teneur en soufre est d'au moins 50ppm, plus particulièrement d'au moins 200ppm (teneur exprimée en élément soufre). Le terme soufre doit être pris au sens large, c'est à dire comme désignant le soufre mais aussi les composés soufrés qui sont présents dans les carburants.

L'invention concerne aussi un système catalytique pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne comprenant une composition selon l'invention. Plus précisément, ce système comprend un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et incorporant ladite composition, ce revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou céramique.

L'invention concerne par ailleurs l'utilisation d'une composition telle que décrite plus haut dans la fabrication d'un tel système catalytique.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans les exemples, les compositions ont été préparées de la manière suivante.

Préparation des compositions :

On utilise du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, du nitrate de potassium KNO_3 99,5%, du nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ 99,5%.

Le support utilisé est une alumine SB3 Condea.

On procède en deux étapes pour le dépôt.

1ère étape : Dépôt du premier élément actif :

Cette étape consiste à déposer l'élément actif Mn dans une quantité égale à 10% atomique et calculée de la manière suivante :

$$[\text{Mn}]/([\text{Mn}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0,10$$

2^{ème} étape : Dépôt du second élément actif :

- 5 Cette étape consiste à déposer le deuxième élément actif X qui peut être K (composition comparative) ou Ba dans une quantité de 10% atomique et calculée de la manière suivante :

$$[\text{X}]/([\text{Mn}] + [\text{X}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0,10$$

- 10 Le dépôt se fait par la méthode d'imprégnation à sec. Cette méthode consiste à imprégner le support considéré avec l'élément de la phase active dissout dans une solution de volume égal au volume poreux du support et de concentration permettant d'atteindre la concentration recherchée.

Dans le cas présent les éléments sont imprégnés sur le support l'un à la suite de l'autre selon le protocole opératoire suivant :

- 15
- Imprégnation à sec du premier élément
 - Séchage à l'étuve (110°C, 2H)
 - Calcination 2h 500°C
 - Imprégnation à sec du deuxième élément
 - Séchage à l'étuve (110°C, 2H)
 - 20 - Calcination 2h 850°C.

Compositions obtenues :

Composition	Phase active	Surface BET (après calcination 2h à 850°C)
1 (comparatif)	10% Mn, 10% K	148m ² /g
2	10% Mn, 10% Ba	112m ² /g

25

EXEMPLE 1

Cet exemple montre la résistance au vieillissement d'une composition selon l'invention.

Dans cet exemple, le test catalytique est réalisé de la manière suivante :

- 30 On charge 0,15 g de chacune des compositions pièges à NOx ci-dessus en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250 mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume):

- NO : 300 vpm
- O₂ : 10 %
- CO₂ : 10 %
- H₂O : 10 %
- N₂ : qsp 100 %

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 150.000 h⁻¹.

- Les signaux de NO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont enregistrés en permanence, ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NO_x sont donnés par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimiluminescence.

- L'évaluation des pièges à NO_x s'effectue en déterminant la quantité totale (NSC) de NO_x adsorbés (exprimée en mg de NO/g de phase piège ou active) jusqu'à saturation de la phase piège. La mesure est faite à 250°C.

Par ailleurs, les compositions ont subi un vieillissement hydrothermal du type redox selon le protocole qui suit.

- On monte en température les compositions sous N₂ en 60mn jusqu'à 950°C. On maintient ensuite les compositions à cette température pendant 6 heures en alternant 24 périodes de 15mn dans des atmosphères d'oxygène et d'eau dans l'azote et d'hydrogène et d'eau dans l'azote respectivement. A l'issue du traitement, on descend en température sous H₂/N₂ jusqu'à 80°C puis sous N₂.

On donne dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus.

25

Composition	NSC produit non vieilli	NSC produit vieilli	Différence
1 (comparatif)	9,2	2,9	-68%
2	7,0	3,6	-45%

On voit que la composition selon l'invention présente une résistance améliorée au vieillissement.

30

EXEMPLE 2

Cet exemple montre la résistance à la sulfatation d'une composition selon l'invention.

On utilise les mêmes compositions (non vieilles) que celles de l'exemple 1. Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur présente soit la même composition que dans l'exemple 1 soit cette composition avec en outre 30ppm de SO₂.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

5

Composition	NSC sans SO ₂	NSC avec SO ₂	Différence
1 (comparatif)	9,2	6,2	-33%
2	7,0	5,4	-22%

On voit que la composition selon l'invention présente une résistance améliorée à SO₂.

10

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composition utilisable comme piège à NOx, comprenant un support et une phase active, caractérisée en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares, et en ce qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 10m²/g, plus particulièrement d'au moins 20m²/g, après calcination 8 heures à 800°C.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 80m²/g, plus particulièrement d'au moins 100m²/g après calcination 8 heures à 800°C.
- 15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'élément A est le baryum.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support est à base d'alumine ou d'alumine stabilisée par du silicium, du zirconium, du baryum ou une terre rare.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support est à base de silice.
- 6- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support est à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%.
- 30 7- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on forme un mélange comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2.
- 35 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs

sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base et/ou d'un agent oxydant.

- 5 9- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition selon l'une des revendications 1 à 8.
- 10 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.
- 10 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on traite un gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique.
- 15 12- Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la teneur en oxygène des gaz est d'au moins 2% en volume.
- 20 13- Système catalytique pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 8.
- 14- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'un système catalytique pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J23/34 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 876 398 A (LIN TRONG-GOANG ET AL) 24 October 1989 (1989-10-24)	1,2
Y	claim 1 column 2, line 3 - line 9	3,4,8,9
Y	DE 197 07 275 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ;HOKKO CHEM IND CO (JP)) 9 October 1997 (1997-10-09) claim 1; example 4	3,4
Y	WO 97 10892 A (HEDOUIN CATHERINE ;SEGUELONG THIERRY (FR); BARTHE PHILIPPE (FR); R) 27 March 1997 (1997-03-27) abstract	8,9
A	GB 2 256 375 A (RIKEN KK) 9 December 1992 (1992-12-09)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4876398 A	24-10-1989	NONE	
DE 19707275 A	09-10-1997	JP 9271672 A US 5849659 A	21-10-1997 15-12-1998
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A AU 7088196 A BR 9610631 A CA 2230714 A CN 1200053 A EP 0861116 A JP 11500354 T	21-03-1997 09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 12-01-1999
GB 2256375 A	09-12-1992	JP 4354518 A JP 4354519 A JP 4363119 A JP 5115782 A DE 4218060 A US 5290530 A US 5320999 A	08-12-1992 08-12-1992 16-12-1992 14-05-1993 03-12-1992 01-03-1994 14-06-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J23/34 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 876 398 A (LIN TRONG-GOANG ET AL) 24 octobre 1989 (1989-10-24)	1,2
Y	revendication 1 colonne 2, ligne 3 - ligne 9	3,4,8,9
Y	DE 197 07 275 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ;HOKKO CHEM IND CO (JP)) 9 octobre 1997 (1997-10-09) revendication 1; exemple 4	3,4
Y	WO 97 10892 A (HEDOUIN CATHERINE ;SEGUELONG THIERRY (FR); BARTHE PHILIPPE (FR); R) 27 mars 1997 (1997-03-27) abrégé	8,9
A	GB 2 256 375 A (RIKEN KK) 9 décembre 1992 (1992-12-09)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5018 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/01008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4876398 A	24-10-1989	AUCUN	
DE 19707275 A	09-10-1997	JP 9271672 A	21-10-1997
		US 5849659 A	15-12-1998
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A	21-03-1997
		AU 7088196 A	09-04-1997
		BR 9610631 A	16-03-1999
		CA 2230714 A	27-03-1997
		CN 1200053 A	25-11-1998
		EP 0861116 A	02-09-1998
		JP 11500354 T	12-01-1999
GB 2256375 A	09-12-1992	JP 4354518 A	08-12-1992
		JP 4354519 A	08-12-1992
		JP 4363119 A	16-12-1992
		JP 5115782 A	14-05-1993
		DE 4218060 A	03-12-1992
		US 5290530 A	01-03-1994
		US 5320999 A	14-06-1994